

Original document

ABC triblock methacrylate polymers

Publication number: JP7503990 (T)

Publication date: 1995-04-27

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification:


- international: C08F293/00; C08F297/00; C08F297/02; C08L53/00; C08F293/00; C08F297/00; C08L53/00; (IPC1-7): C08F293/00; C08F297/02


- European: C08F293/00B; C08L53/00


Application number: JP19930514901 19930212


Priority number (s): WO1993US01277 19930212; US19920838165 19920220


Also published as:

 US5219945 (A)

 WO9317057 (A1)

 EP0626977 (A1)

 EP0626977 (B1)

 DE69312057 (T2)

[View INPADOC patent family](#)

[View list of citing documents](#)

Abstract not available for JP 7503990 (T)

Abstract of corresponding document: **US 5219945 (A)**

[Translate this text](#)

This application discloses linear methacrylic ABC triblock polymers in which the composition of each of the three blocks is different and wherein at least one of the blocks is hydrophobic and at least one of the blocks is hydrophilic.

The EPO does not accept any responsibility for the accuracy of data and information originating from other authorities than the EPO; in particular, the EPO does not guarantee that they are complete, up-to-date or fit for specific purposes. Description not available for **JP 7503990 (T)**

Description of corresponding document: **US 5219945 (A)**

[Translate this text](#)

BACKGROUND OF THE INVENTION

This application discloses a linear methacrylic ABC triblock polymer, having at least one hydrophobic block and one hydrophilic block, in which the composition of each of the three blocks is different.

A variety of ABC triblock polymers, in which the chemical constitution of each polymeric block differs from the other two, have been described in the literature. Generally, they have been prepared by anionic polymerization. The ABC triblock polymers of the art have been found to be useful as elastomeric materials, for example in design of automobile bumpers. Some of these ABC triblock polymers contain a hydrophilic block but, of these, none are prepared exclusively with methacrylates.

Int. Application No. PCT/Fr90/00514, published on Jan. 24, 1991 as WO 91/00874 (same as European Patent Application EP 408429, Jan. 16, 1991), discloses triblock ABC copolymers wherein A and C can be an acrylic, vinyl aromatic, methacrylic, or maleimide block, where B is an acrylic, vinyl aromatic or methacrylic block, and where at least one of A and C is selected from a different class from that of the B block. Thus, all three blocks cannot be methacrylic.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平7-503990

第3部門第3区分

(43)公表日 平成7年(1995)4月27日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 F 293/00	M R C	7308-4 J	
297/02	M R D	7308-4 J	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平6-514901
 (86) (22)出願日 平成5年(1993)2月12日
 (85)翻訳文提出日 平成6年(1994)8月19日
 (86)国際出願番号 P C T / U S 9 3 / 0 1 2 7 7
 (87)国際公開番号 W O 9 3 / 1 7 0 5 7
 (87)国際公開日 平成5年(1993)9月2日
 (31)優先権主張番号 8 3 8 , 1 6 5
 (32)優先日 1992年2月20日
 (33)優先権主張国 米国 (U S)
 (81)指定国 E P (A T , B E , C H , D E ,
 D K , E S , F R , G B , G R , I E , I T , L U , M
 C , N L , P T , S E) , J P

(71)出願人 イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 アメリカ合衆国デラウェア州19898ウイル
 ミントン・マーケットストリート1007
 (72)発明者 デイツカー, アイラ・バーナード
 アメリカ合衆国デラウェア州19810ウイル
 ミントン・ジェフリーロード1016
 (72)発明者 ハートラー, ウォルター・レイモンド
 アメリカ合衆国ペンシルベニア州19348ケ
 ネットスクエア・パーカーズビルロード
 1375
 (74)代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 A B C トリブロックメタクリレートポリマー

(57)【要約】

本発明は、3つのブロックの各々の組成が異なりそして
 該ブロックの少なくとも1つが疎水性であり且つ該ブロ
 ックの少なくとも1つが親水性である線状メタクリル
 A B C トリブロックポリマーを開示する。

● ● ● ● ●

1. 3つのブロックの各々の組成が異なり、そして少なくとも1つの親水性ブロックと少なくとも1つの疎水性ブロックを有する、線状メタクリルABCトリブロックポリマー。

2. "B"ブロックは、有意な量の"A"及び"C"ブロックの成分を含有していない。請求の範囲1に記載のメタクリルA B Cトリブロックポリマー。

3. 該ブロックの2つ又は3つのすべてが相互に非重合性である、請求の範囲2に記載のメタクリルAとCトリブロックポリマー。

4. A及びCブロックが親水性であり、Bブロックが疎水性であるか、又はBブロックが親水性であり、A及びCブロックが疎水性である、請求の範囲1又は2に記載のメタクリルA-B-Cトリブロックポリマー。

5. A及びCブロックが剛性においてCブロックと異なる、請求の範囲1又は2に記載のメタクリルABCトリブロックポリマー。

6. A及びCブロックが、ガラス転移温度においてBブロックと異なる、請求の範囲1又は2に記載のメタクリルABCトリブロックポリマー。

7. A及びCブロックが極性においてBブロックと異なる、請求の範囲1又は2に記載のメタクリルABCトリブロックポリマー。

る。ブロックの各々が、メタクリルホモポリマー又はその塩又は練状メタクリルランダムコポリマー又はその塩を含んで成る、請求の範囲1に記載のメタクリルABCトリブロックポリマー。

9. トリブロッタポリマーを構成するのに使用することができるモノ

ニルエチルメタクリレート- α -エトキシトリエチレングリコールメ
タクリレート)、ポリ〔メタクリル酸- α - α -フェニルエチルメタクリ
レート- α -エトキシポリエチレングリコールメタクリレート〕及びポ
リ〔メタクリル酸- α - α -メチルメタクリレート- α - α -フェニルエ
チルメタクリレート- α -エトキシトリエチレングリコールメタクリレ
ート)、ポリ- α - α - α -ヒドロキシエチルイソブチレート(メトキ
シポリエチレングリコール4.6のメタクリレート)- α - α -フェニル
エチルメタクリレート- α -エトキシトリエチレングリコールメタクリ
レート)、ポリ〔メタクリル酸- α - α -フェニルエチルメタクリレ
ート- α - α -ヒドロキシエチルメタクリレート)、ポリ〔メタクリル酸
- α - α -フェニルエチルメタクリレート- α - α -エトキシエチルメ
タクリレート)、ポリ〔メタクリル酸- α -ベンジルメタクリレート-
 α - α -メチルメタクリレート- α -エトキシトリエチレングリコールメ
タクリレート〕及びポリ〔メタクリル酸- α -ベンジルメタクリレ
ート- α -エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〕から選ばれる。
前記の範囲1又は2に記載のABCトリブロックポリマー。

13. 請求の範囲12に記載のトリブロックポリマーのアルカリ金属塩。

14. ポリ(2-ジメチルアミノエチルメタクリレート-ε-α-メチルメタクリレート-β-2-フェニルエチルメタクリレート-β-ε-トキシトリエチレングリコールメタクリレート)、ポリ(2-ジメチルアミノエチルメタクリレート-ε-α-メチルメタクリレート-β-2-フェニルエチルメタクリレート-ε-α-メタクリル酸-β-ε-トキシトリエチレングリコールメタクリレート)及びポリ(2-ジメチルアミノエチル

マール、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、ペンジルメタクリレート、1-エトキシ-1-プロピルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、3-トリメチルシロキシエチルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、4-(テトラヒドロ-2-ピランオキシ)ペンジルメタクリレート、チウリルメタクリレート、エトキシトリエチレングリコールメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、メトキシエトキシエチルメタクリレート、ソルビルメタクリレート、2-アセトキシエチルメタクリレート、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、アリルメタクリレート、オクタチルメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロピランメタクリレート、1-ブチルメタクリレート及び2-ジメチルアミノエチルメタクリレートから各々選ばれる、請求の範囲1又は2に記載のA B C トリブロックポリマー。

10. ポリ(メタクリル酸- α - β -2-フェニルエチルメタクリレート- α - β -2-ジメチルアミノエチルメタクリレート- β - β -エトキシトリメチレンジシロールメタクリレート)を含んで成る、請求の範囲1又は2に記載のABCトリプロックポリマー。

11. ポリ(ノトキシポリエチレングリコールメタクリレート-b-
2-フェニルエチルメタクリレート-*co*-エトキシトリメチレングリコ
ールメタクリレート)を合成せらる。第次の範囲1又は2に記載のA、B
Cトリブロックポリマー。

12. ポリ(メタクリル酸- α -2-フェニルエチルメタクリレート- α - α -プロピルメタクリレート)、ポリ(メタクリル酸- α - α -2- α -

ルメタクリレート- α -2-フェニルエチルメタクリレート- β -エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)から選ばれる、請求の範囲1又は2に記載のABCトリブロックポリマー。

15. 請求の範囲 14 に記載のトリブロックポリマーの製造法。

18. ポリ〔メタクリル酸- α -メチルメタクリレート- α -2-ジメチルアミノエチルメタクリレート〕及びポリ〔2-ジメチルアミノエチルメタクリレート- α -2-フェニルエチルメタクリレート〕- α -メタクリル酸から選ばれる。請求の範囲1又は2に記載のA、B、Cトリブロンポリマー。

17. 該校の範圍1.6に記載のトリブロックポリマーのアルカリ金
鹽。

18. 第1の過程16に記述のトリブロクロポリマーの合成法。

19. 請求の範囲13に記載のトリブロッタポリマーのアルカリ金属塩。

ABCトリブロックメタクリレートポリマー

発明の要旨

本発明は、少なくとも1つの親水性ブロックと1つの親水性ブロックを有し、3つのブロックの各々の組成が異なる、線状メタクリルABCトリブロックポリマーを開示する。

各ポリマーブロックの化学的構造が他の2つとは異なる種々のABCトリブロックポリマーが文献に記載されている。一般に、それらはアニオン重合により製造された。当該技術分野のABCトリブロックポリマーは、例えば自動車のパンパーの設計において、弾性材料として有用であることが見いだされた。これらのABCトリブロックポリマーのあるものは、親水性ブロックを含むが、これらのどれもメタクリレートのみにより製造されたものではない。

WO 91/00874として1991年1月24日に公開された国際特許出願 PCT/Fr 90/00514 (1991年1月16日ヨーロッパ特許出願 EP 409429と同一)は、A及びCがアクリル、ビニル芳香族、メタクリル又はマレイミドブロックであることができ、Bはアクリル、ビニル芳香族又はメタクリルブロックでありそしてAとCの少なくとも1つはBブロックのクラスとは異なるクラスから選ばれる、トリブロックABCコポリマーを開示している。かくして、3つのブロックのすべてがメタクリルであることはできない。

本明細書でその内容を記載する代わりに引用してここに挙げる米国特

R. Comeau et al., *Muc. Med. Biol.*, 1980, 321-329は、"ヒドロキシエチルメチルアクリレートとメチルメタクリレートのDTPA誘導ランダムコポリマーとモノクロール抗体のコンジュゲーション"を述べている。

本発明の要約

3つのブロックの各々の組成が異なりそして少なくとも1つの親水性ブロックと少なくとも1つの親水性ブロックを有する線状メタクリルABCトリブロックポリマーが開示される。好ましくは、メタクリルABCトリブロックポリマーの"B"ブロックは、有意な量の"A"及び"C"ブロックの成分も含有していない。各ブロックは、種々の特定のタイプの官能基、例えば酸又は塩基を有する1種又は1種より多くのモノマーを低レベルで含有しているよい。これらの特定の官能基は、ブロック上の官能基とは異なっているよい。

開示されたメタクリルABCトリブロックポリマーの例は、A及びCブロックが親水性でありそしてBブロックが疎水性であるか、又はBブロックが親水性でありそしてA及びCブロックが疎水性であるものである。他のものは、ブロックの2つ又は3つのすべてが相互に非混和性 (immiscible) なものである。本発明のABCポリマーは、アニオン重合又はグループ転移重合 (group transfer polymerization) のようなリビング重合方法を用いて3種の異なるメタクリレート又はメタクリレートの組み合わせの逐次重合により製造することができる。

発明の好ましい形態

アクリルモノマーのグループ転移重合は、特にメタクリレ

特第4,417,034号は、包括的にブロックポリマーを製造するCTP法を包含するが、組成物クレームは"リビング" (リビング) セクター末端) ポリマーであって、本発明の"クエンチド"ブロックポリマーではない。

D. Y. Sogah, W. R. Hertler, O. W. Webster, G. M. Cohen, *Macromolecules* 1987, 20, 1473は、ABCトリブロックポリマー (親水性ブロックを持たない)、ポリ (メチルメタクリレート-*b*-ブチルメタクリレート-*b*-アクリルメタクリレート) を開示している。

G. Reiss, M. Schlienger, S. Marti, *J. Macromol. Sci.-Phys.* 1980, B17, 355は、2つのホモポリマー、ポリ (スチレン) 及びポリ (メチルメタクリレート) 及びABCトリブロックポリマー、ポリ (スチレン-*b*-イソブレン-*b*-2-メチルメタクリレート) の3成分系ブレンドを開示している。

G. S. Fielding-Russell, P. S. Pillai, *Polymer* 1977, 18, 859は、親水性ブロックを有するABCトリブロックポリマー、ポリ (スチレン-*b*-ブタジエン-*b*-2-ビニルピリジン塩酸塩) を開示している。

H. Ohnuma; T. Shimohira; H. Tanisugi; I. Kudo; T. Kotaka *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.* 1988, 66 (3), 282-286. ABCトリブロックブタジエン-スチレン-4-ビニルピリジン及び第四級化したポリマーの物理学的研究。

ートからABCトリブロックポリマーを製造するための特に有用な方法である。メタクリレートのABCトリブロックポリマーを製造するのにアニオン重合を使用することもできるけれども、アニオン重合は極めて低い温度の制約のため、グループ転移重合 (CTP) よりも商業的に能力が少ない。また、CTP法により許容されるある種の官能基は、アニオン重合中は許容されない。例えば、第一級及び/又は第二級アミン、エポキシド及びアルキルハライドがそうであるがこれらに限定されるものではない。アニオン重合法は、M. Morton, *Anionic Polymerization: Principles and Practices*, Academic Press, New York, 1983及びJ. E. McGrath, 編, "Anionic Polymerization: Kinetics, Mechanism and Synthesis", American Chemical Society, Washington, DC, 1981, ACS Symposium Series No. 166, に記載されている。

本発明のトリブロックポリマーのA、B及びCブロックは、少なくとも3ユニットのモノマーを含有しなければならずしてブロックの各々は線状メタクリルホモポリマー又は線状メタクリルランダムコポリマーであることができる。各ブロックは、ポリマーの総重量の3〜90重量%を含有することができる。

本明細書で記載されたABCトリブロックポリマーの独特且つ有用な性質は、3つのブロックの性質が類似していない場合に達成される。親水性、剛性、ガラス転移温度又は弾性のような性質において、B (中

心)ブロックがA及びC(塩)ブロックと異なることが特に重要である。かくして、Bブロックはメタクリルコポリマーであることができるが、それは、A及びCブロックのモノマー成分を有意な量含有してはならない。実施例のABCトリブロックポリマーの多くにおいて、ブロックの性質の差異は、例えば、メタクリル酸ブロックを対応するアルカリ金属塩に転化すること又はジメチルアミノエチルメタクリレートブロックを対応する硫酸塩又はリン酸水素塩に転化することにより高めることができる。アルカリ金属塩に転化することができるトリブロックポリマーの例は、ポリ(メタクリル酸-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート-*h*-*n*-ブチルメタクリレート)、ポリ(メタクリル酸-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート-*h*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)、ポリ(メタクリル酸-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート-*h*-メトキシポリエチレングリコールメタクリレート)及びポリ(メタクリル酸-*h*-*n*-ブチルメタクリレート-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート-*h*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)、ポリ(メタクリル酸-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート-*h*-メトキシポリエチレングリコールメタクリレート)及びポリ(メタクリル酸-*h*-*n*-ブチルメタクリレート-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート-*h*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)、ポリ(メタクリル酸-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート-*h*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)、ポリ(メタクリル酸-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート-*h*-2-ヒドロキシエチルメタクリレート)、ポリ(メタクリル酸-*h*-*n*-ブチルメタクリレート-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート)、ポリ(メタクリル酸-*h*-*n*-ブチルメタクリレート-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート-*h*-2-エトキシエチルメタクリレート)、ポリ(メタクリル酸-*h*-ベンジルメタクリレート-*h*-*n*-ブチルメタクリレート-*h*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)及びポリ(メタクリル酸-*h*-ベンジルメタクリレート-

リレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート、2-テトラヒドロピラニルメタクリレート(重合の保護基を除去してメタクリル酸を形成することができる)、*n*-ブチルメタクリレート(重合の保護基を除去してメタクリル酸を形成することができる)及び2-ジメチルアミノエチルメタクリレートである。

各ブロックは、界面での特定の化学的結合のために、カルボン酸、アミン、アルコール又はエポキシドのような官能基を有する少量のモノマーを含有することができる。(Bブロックに3個のCOOH官能基を有する実施例を参照)。

好ましいトリブロックポリマーには、ポリ(メタクリル酸-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート-*h*-*n*-ブチルメタクリレート-*h*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)、ポリ(メトキシポリエチレングリコールメタクリレート-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート-*h*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)、ポリ(メタクリル酸-*h*-メチルメタクリレート-*h*-2-ジメチルアミノエチルメタクリレート)及びポリ(2-ジメチルアミノエチルメタクリレート-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート-*h*-*n*-ブチルメタクリレート)が含まれる。

本発明のABCトリブロックポリマーは、表面活性に有用である。本発明のABCトリブロックポリマーは、空気-液体界面、固体-固体界面、液体-液体界面及び液体-固体界面で活性であるようにデザインすることができる。例えば、ある種のトリブロックポリマーは、生物学的表面の活性に有用である。ABCトリブロックポリマーは、顔料表面の

h-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)である。

ポリ(2-ジメチルアミノエチルメタクリレート-*h*-*n*-ブチルメタクリレート-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート-*h*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)、ポリ(2-ジメチルアミノエチルメタクリレート-*h*-*n*-ブチルメタクリレート-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート-*h*-*n*-ブチルメタクリレート-*h*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)及びポリ(2-ジメチルアミノエチルメタクリレート-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート-*h*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)は、硫酸によりそれらの塩に転化することができる。

本発明のABCトリブロックポリマーを構成するのに使用することができるモノマーの追加の例は、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、1-エトキシ-1-プロピルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2-トリメチルシリロキシエチルメタクリレート(重合の保護基を除去して2-ヒドロキシエチルメタクリレートを形成することができる)、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、4-(テトラヒドロ-2-ピラニルオキシ)ベンジルメタクリレート、[重合の保護基を除去して4-ヒドロキシベンジルメタクリレートとすることができる]、ラウリルメタクリレート、エトキシトリエチレングリコールメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、メトキシエチルメタクリレート、フルビルメタクリレート、2-アセトキシエチルメタクリレート、3-トリメチルシリルプロピルメタクリレート、アリルメタクリレート、オクチルメタ

クリレートに使用することもでき、それにより安定な分散系が得られる。トリブロックポリマーは、有機媒体、水性媒体、又は水性-有機媒体混合物中の顔料のための優れた分散剤も提供する。かくして、ポリ(メタクリル酸-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート-*h*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)は、水酸化カリウムによりメタクリル酸単位を中和した後、水中又は有機補助溶媒を含有する水中のカーボンプラックのための優れた分散剤である。本発明の他の種々のABCトリブロックポリマーの界面活性は、ポリマーブレンドの相溶化剤及び顔料の分散のための安定化剤としてそれを使用することも可能とする。

実施例

実施例1

ポリ(メタクリル酸[5.6モル%]-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート[2.2モル%]-*h*-*n*-ブチルメタクリレート[2.2モル%])の調製

THF 250 ml中の1-メトキシ-1-トリメチルシリロキシ-2-メチル-1-プロペン3.48 g (4.04 mL, 20.3ミリモル)、テトラブチルアンモニウムビスアセートヘキサヒドレート(THF中、0.4M)1.8 mL及びビス(ジメチルアミノ)メチルシラン0.8 g (1.0 mL, 8.3ミリモル)の溶液を10分間攪拌した。次いで、2-テトラヒドロピラニルメタクリレート(アルゴン下に無活性アルミナのカラムに通すことにより精製した)4.4.5 g (43.8 mL, 26.1ミリモル)及びビス(ジメチルアミノ)メチルシラン0.8 g (1.0 mL, 8.3ミリモル)の混合物を開始した。添加の間、反応混合物の温度は51°Cに上昇した。混合物のすべてを添加しそして温度が下がりはじめ

た後、2-フェニルエチルメタクリレート（アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した）19.6g（19.4mL、103ミリモル）及びビス（ジメチルアミノ）メチルシラン0.8g（1.0mL、6ミリモル）の混合物の添加を開始した。添加中、温度は56℃に上昇した。添加が完了しそして温度が下がり始めたとき、n-ブチルメタクリレート（アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した）14.7g（16.4mL、103ミリモル）及びビス（ジメチルアミノ）メチルシラン0.8g（1.0mL、6ミリモル）の混合物を添加漏斗から滴加した。添加中、温度は57℃に上昇した。¹H NMRによる溶液のアリケートの分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。反応を停止させる（quench）ためにメタノール15mLの添加の後、メタノール中に沈殿させ、続いて減圧下に沈殿を乾燥すると、ポリ（テトラヒドロピラニルメタクリレート【56モル%】-b-2-フェニルエチルメタクリレート【22モル%】-b-n-ブチルメタクリレート【22モル%】）42.8gが得られた。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による分析は、 $\overline{M}_n = 4310$ 、 $\overline{M}_w = 4500$ 、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.05$ を示した。ポリマーを真空オーブン内で130℃で20時間加熱して、テトラヒドロピラニルエステル基を分解して、ポリ（メタクリル酸【56モル%】-b-2-フェニルエチルメタクリレート【22モル%】-b-n-ブチルメタクリレート【22モル%】）30gが得られた。¹H NMRによる生成物の分析は、テトラヒドロピラニルエステルが存在しないことを示した。

実施例2

ル15mLの添加の後、メタノール中に沈殿させ、続いて減圧下に沈殿を乾燥すると、ポリ（テトラヒドロピラニルメタクリレート【56モル%】-b-n-ブチルメタクリレート【22モル%】-b-2-フェニルエチルメタクリレート【22モル%】）41.5gが得られた。GPCによる分析は、 $\overline{M}_n = 4600$ 、 $\overline{M}_w = 4850$ 、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.08$ を示した。ポリマーを真空オーブン内で130℃で20時間加熱して、テトラヒドロピラニルエステル基を分解して、ポリ（メタクリル酸【56モル%】-b-n-ブチルメタクリレート【22モル%】-b-2-フェニルエチルメタクリレート【22モル%】）29gが得られた。¹H NMRによる生成物の分析は、テトラヒドロピラニルエステルが存在しないことを示した。

実施例3

ポリ（メタクリル酸【57モル%】-b-2-フェニルエチルメタクリレート【13モル%】-b-n-ブチルメタクリレート【30モル%】）の製造

THF 120mL中の1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチル-1-プロペン1.95g（2.26mL、11.2ミリモル）、テトラブチルアンモニウムジアセテートヘキサハイドレート（THF中0.04M）0.5mL及びビス（ジメチルアミノ）メチルシラン0.8g（1.0mL、6ミリモル）の溶液を10分間放置した。次いで、n-ブチルメタクリレート（アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した）11.1g（12.4mL、78ミリモル）及びビス（ジメチルアミノ）メチルシラン0.8g（1.0mL、6ミリモル）の混合物を添加漏斗から滴加した。添加中、反応混合物の温度は

ポリ（メタクリル酸【56モル%】-b-n-ブチルメタクリレート【22モル%】-b-2-フェニルエチルメタクリレート【22モル%】）の製造

THF 250mL中の1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチル-1-プロペン3.53g（4.1mL、20ミリモル）、テトラブチルアンモニウムジアセテートヘキサハイドレート（THF中0.04M）1.0mL及びビス（ジメチルアミノ）メチルシラン0.8g（1.0mL、6ミリモル）の溶液を10分間放置した。次いで、2-テトラヒドロピラニルメタクリレート（アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した）44.5g（43.6mL、201ミリモル）及びビス（ジメチルアミノ）メチルシラン0.8g（1.0mL、6ミリモル）の混合物を開始した。添加の間、反応混合物の温度は50℃に上昇した。混合物のすべてを添加しそして温度が下がり始めた後、n-ブチルメタクリレート（アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した）14.7g（16.4mL、103ミリモル）及びビス（ジメチルアミノ）メチルシラン0.8g（1.0mL、6ミリモル）の混合物を添加漏斗から滴加した。添加中、温度は49℃から57℃に上昇した。添加が完了しそして温度が下がり始めると、2-フェニルエチルメタクリレート（アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した）19.6g（19.4mL、103ミリモル）及びビス（ジメチルアミノ）メチルシラン0.8g（1.0mL、6ミリモル）の混合物の添加を開始した。添加中、温度は54℃から57℃に上昇した。¹H NMRによる溶液のアリケートの分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。反応を停止させるためにメタノール

38℃に上昇した。混合物のすべてを添加しそして温度が下がり始めた後、2-フェニルエチルメタクリレート（アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した）6.4g（6.3mL、33ミリモル）及びビス（ジメチルアミノ）メチルシラン0.8g（1.0mL、6ミリモル）の混合物の添加を開始した。添加中、温度は36.5℃から41℃に上昇した。添加が完了しそして温度が下がり始めたとき、2-テトラヒドロピラニルメタクリレート（アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した）24.7g（24.2mL、145ミリモル）及びビス（ジメチルアミノ）メチルシラン0.8g（1.0mL、6ミリモル）の混合物を開始した。添加の間、温度は40℃から59℃に上昇した。¹H NMRによる溶液のアリケートの分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。反応を停止させるためにメタノール15mLの添加の後、メタノール中に沈殿させ、続いて減圧下に沈殿を乾燥すると、ポリ（テトラヒドロピラニルメタクリレート【57モル%】-b-2-フェニルエチルメタクリレート【13モル%】-b-n-ブチルメタクリレート【30モル%】）34.7gが得られた。ポリマーを真空オーブン内で138℃で2.5日間加熱して、テトラヒドロピラニルエステル基を分解して、ポリ（メタクリル酸【57モル%】-b-2-フェニルエチルメタクリレート【13モル%】-b-n-ブチルメタクリレート【30モル%】）23.7gが得られた。¹H NMRによる生成物の分析は、テトラヒドロピラニルエステルが存在しないことを示した。

実施例4

ポリ（メタクリル酸【57モル%】-b-2-フェニルエチルメタ

リレート〔25モル%〕-b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔17モル%〕の製造

THF 40 mL中の1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチル-1-プロペン2.96 g (3.43 mL, 17ミリモル)及びテトラブチルアンモニウムビスアセテートヘキサハイドレート (THF中の0.04 M) 0.5 mLの溶液に、トリメチルシリルメタクリレート35.0 g (39.7 mL, 281ミリモル)を添加した。添加の間、反応混合物の温度はゆっくりと33℃に上昇した。重合の速度を増加させるために、追加のテトラブチルアンモニウムビスアセテートヘキサハイドレート (THF中0.04 M) 0.5 mLを加えた。モノマーのすべてを添加した後、1時間の間に温度は温度はゆっくりと47℃に上昇した。温度が下がり始めると、2-フェニルエチルメタクリレート (アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 19.4 g (19.2 mL, 102ミリモル)の添加を開始した。追加のテトラブチルアンモニウムビスアセテートヘキサハイドレート (THF中0.04 M) 0.25 mLを加えた。添加の間、温度は42℃から44℃に上昇した。添加が完了しそして温度が下がり始めると、テトラブチルアンモニウムビスアセテートヘキサハイドレート (THF中0.04 M) 0.25 mLを加え、そしてエトキシトリエチレングリコールメタクリレート (ペンシルバニア州、ワリントンのポリサイエンス・インコーポレーテッドより入手し、アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 16.7 g (16.7 mL, 67.8ミリモル)を添加漏斗から添加した。わずかの温度変化が観測されたので、追加のテトラブチルアンモニウムビスアセテートヘキサハイドレート (THF中0.04

17.7 g (19.0 mL, 113ミリモル)及びメチルメタクリレート (アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 7.5 g (8.0 mL, 74.8ミリモル)の混合物を添加した。添加の間、反応混合物の温度は28℃から38℃に上昇した。モノマーのすべてを添加した後、温度は下がり始めた。温度が35℃に下がったとき、2-フェニルエチルメタクリレート (アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 22.8 g (22.6 mL, 120ミリモル)の添加を開始した。追加のテトラブチルアンモニウムビスアセテートヘキサハイドレート (THF中0.04 M) 0.2 mLを加えた。添加の間、温度は35℃から40℃に上昇した。添加が完了しそして温度が下がり始めると、テトラブチルアンモニウムビスアセテートヘキサハイドレート (THF中0.04 M) 0.2 mLを加え、そしてエトキシトリエチレングリコールメタクリレート (アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 14.8 g (60.1ミリモル)を添加漏斗から添加した。¹H NMRによる溶液のアリケートの分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。溶液を減圧下に回転蒸発器で濃縮させた。残留ポリマーを真空オーブン内で80℃で48時間乾燥して、ポリ〔ジメチルアミノエチルメタクリレート〔30.7モル%〕-c-メチルメタクリレート〔20.3モル%〕-b-2-フェニルエチルメタクリレート〔32.6モル%〕-b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔16.3モル%〕〕64 gを得た。

実施例6

ポリ〔メタクリル酸〔25モル%〕-b-2-フェニルエチルメタクリレート〔50モル%〕-b-エトキシトリエチレングリコールメタ

クリレート〔25モル%〕〕の製造

THF 50 mL及びジクロロ酢酸の水性メタノール中の0.5重量%溶液 (ジクロロ酢酸7.5 mL、メタノール103.0 mL及び水47.0 mLから製造した) 7.0 mLを加えた。得られる混合物を4時間濃縮しそして減圧下に回転蒸発器で濃縮させた。残留ポリマーを真空オーブン内で80℃で48時間乾燥して、ポリ〔メタクリル酸〔25モル%〕-b-2-フェニルエチルメタクリレート〔25モル%〕-b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔17モル%〕〕46.5 gを得た。生成物の¹H NMR分析はトリメチルシリルエチル基が残っていないことを示した。

実施例5

ポリ〔ジメチルアミノエチルメタクリレート〔30.7モル%〕-c-メチルメタクリレート〔20.3モル%〕-b-2-フェニルエチルメタクリレート〔32.6モル%〕-b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔16.3モル%〕〕

THF 120 mL中の1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチル-1-プロペン2.61 g (3.03 mL, 15ミリモル)及びテトラブチルアンモニウムビスアセテートヘキサハイドレート (THF中の0.04 M) 0.2 mLの溶液に、ジメチルアミノエチルメタクリレート (アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した)

リレート〔25モル%〕の製造

THF 30 mL中の1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチル-1-プロペン3.48 g (4.04 mL, 20ミリモル)及びテトラブチルアンモニウムビスアセテートヘキサハイドレート (THF中の0.04 M) 0.2 mLの溶液に、トリメチルシリルメタクリレート15.9 g (18 mL, 100ミリモル)を添加した。添加の間、反応混合物の温度はゆっくりと33℃に上昇し、その間にテトラブチルアンモニウムビスアセテートヘキサハイドレート (THF中0.04 M) 0.2 mLを4回加えた。モノマーのすべてを添加した後温度は44℃に上昇し続けた。温度が下がり始めると、THF 50 mLを加えて2-フェニルエチルメタクリレート (アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 38.1 g (37.7 mL, 200ミリモル)の添加を開始した。添加が完了しそして温度が下がり始めると、エトキシトリエチレングリコールメタクリレート (アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 24.8 g (24.6 mL, 100ミリモル)を添加漏斗から添加した。¹H NMRによる溶液のアリケートの分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。ポリ〔トリメチルシリルメタクリレート〔25モル%〕-b-2-フェニルエチルメタクリレート〔50モル%〕-b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔25モル%〕〕の溶液を、メタノール性テトラブチルアンモニウムフルオリドと共に12時間濃縮させた。減圧下に回転蒸発器で濃縮させた後、残留ポリマーを真空オーブン内で80℃で48時間乾燥して、ポリ〔メタクリル酸〔25モル%〕-b-2-フェニルエチルメタクリレート〔50モル%〕-b-エトキシトリエチレングリ

グリコールメタクリレート〔25モル%〕〕58gを得た。生成物の¹H-NMR分析はトリメチルシリルエステル基が残っていないことを示した。

実施例6の方法に従って製造された追加のABCトリブロックポリマーには、下記のものが含まれる。

ポリ(ω-2-β-ヒドロキシエチルイソブチレート(メトキシポリエチレングリコール480メタクリレート〔41、7モル%〕-b-2-フェニルエチルメタクリレート〔41、7モル%〕-b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔16、6モル%〕)。ヒドロキシエチルイソブチレート末端基は、開始剤1-トリメチルシロキシ-1-(2-トリメチルシロキシエチル)-2-メチル-1-プロペンを使用し、残いてメタノールにより保護基を除去することにより導入された。

ポリ(メタクリル酸〔48モル%〕-b-2-フェニルエチルメタクリレート〔37モル%〕-b-2-ヒドロキシエチルメタクリレート〔15モル%〕)。〔2-ヒドロキシエチルメタクリレートは保護されたモノマー、2-トリメチルシロキシエチルメタクリレートとして重合された。〕

ポリ(メタクリル酸〔48モル%〕-b-2-フェニルエチルメタクリレート〔37モル%〕-b-2-エトキシエチルメタクリレート〔15モル%〕。

ポリ(メタクリル酸〔41、9モル%〕-b-ベンジルメタクリレート〔22、6モル%〕-c-メチルメタクリレート〔22、6モル%〕-b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔12、9モル

添加した後、温度は下がり始めた。温度が39℃に下がったとき、2-フェニルエチルメタクリレート(アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した)14、1g(14、2mL、75ミリモル)及びトリメチルシリルメタクリレート7、1g(8、1mL、45ミリモル)の添加を開始した。追加のテトラブチルアンモニウムジアセートヘキサハイドレート(THF中0、04M)2mLを、添加期間中8回に分けて加えた。添加が完了しそして温度が下がり始めると、エトキシトリエチレングリコールメタクリレート(アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した)14、8g(14、8mL、90、1ミリモル)を添加漏斗から添加した。わずかの温度変化が観られたので、追加のテトラブチルアンモニウムジアセートヘキサハイドレート(THF中0、04M)0、6mLを3回に分けて加えて重合の完了を確認した。¹Hnmrによる溶液のアリケートの分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。ポリ(ジメチルアミノエチルメタクリレート〔30、7モル%〕-c-メチルメタクリレート〔20、6モル%〕-b-2-フェニルエチルメタクリレート〔20、3モル%〕-c-オ-トリメチルシリルメタクリレート〔12、3モル%〕-b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔16、3モル%〕)の粘性溶液に、THF50mL及びジクロロ酢酸0、02g(0、05ミリモル)を含有するメタノール11mLを加えた。得られる混合物を4時間遠流しそして減圧下に回転蒸発器で蒸発させた。残留ポリマーを真空オーブン内で80℃で48時間乾燥して、ポリ(ジメチルアミノエチルメタクリレート〔30、7モル%〕-c-メチルメタクリレート〔20、3モル%〕-b-2-フェニルエチルメタクリレート〔20、

6%〕)。

ポリ(メタクリル酸〔48モル%〕-b-ベンジルメタクリレート〔37モル%〕-b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔15モル%〕)。

ポリ(2-ジメチルアミノエチルメタクリレート〔33、3モル%〕-b-2-フェニルエチルメタクリレート〔33、3モル%〕-b-メタクリル酸〔33、3モル%〕)。

実施例7

ポリ(ジメチルアミノエチルメタクリレート〔30、7モル%〕-c-メチルメタクリレート〔20、3モル%〕-b-2-フェニルエチルメタクリレート〔20、3モル%〕-c-メタクリル酸〔12、3モル%〕-b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔16、3モル%〕)。

THF60mL中の1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチル-1-プロペン2、61g(8、03mL、15ミリモル)及びテトラブチルアンモニウムジアセートヘキサハイドレート(THF中の0、04M)0、2mLの溶液に、ジメチルアミノエチルメタクリレート(アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した)17、7g(18、0mL、113ミリモル)及びメチルメタクリレート(アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した)7、5g(8、0mL、74、8ミリモル)の混合物を添加した。添加の間、反応混合物の温度は28℃から38℃に上昇した。テトラブチルアンモニウムジアセートヘキサハイドレート(THF中0、04M)0、2mLを加えると、温度は42℃に上昇した。モノマーのすべてを

3モル%〕-c-メタクリル酸〔12、3モル%〕-b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔16、3モル%〕)58gを得た。生成物の¹H-NMR分析は、トリメチルシリルエステル基が残っていないことを示した。

実施例8

ポリ(ジメチルアミノエチルメタクリレート〔28、3モル%〕-c-メチルメタクリレート〔18、8モル%〕-b-2-フェニルエチルメタクリレート〔37、8モル%〕-b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔15、1モル%〕)。

THF400mL中の1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチル-1-プロペン15、7g(18、2mL、90、2ミリモル)及びテトラブチルアンモニウムジアセート(プロピレンカーボネート中0、1M)0、3mLの溶液に、ジメチルアミノエチルメタクリレート(アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した)186g(114mL、677ミリモル)及びメチルメタクリレート(アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した)45g(48、1mL、450ミリモル)の混合物を添加した。モノマーのすべてを添加しそして温度が下がり始めた後、2-フェニルエチルメタクリレート(アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した)172g(170mL、903ミリモル)の添加を開始した。添加が完了しそして温度が下がり始めると、エトキシトリエチレングリコールメタクリレート(アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した)88、7g(88、7mL、360ミリモル)を添加漏斗から添加した。¹Hnmrによる溶液のアリケートの分析は、

残留モノマーが存在しないことを示した。得物を真空中で乾燥させて、ポリ(ジメチルアミノエチルメタクリレート [28, 3モル%] - *co* - *メチルメタクリレート* [18, 8モル%] - *h* - 2-フェニルエチルメタクリレート [37.8モル%] - *h* - エトキシトリエチレングリコールメタクリレート [15, 1モル%]) 45.6 gを得た。GPC: $\bar{M}_n = 6240$, $\bar{M}_w = 7770$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.24$ 。

実施例9

ポリ(メタクリル酸 [48モル%] - *h* - 2-フェニルエチルメタクリレート [37モル%] - *h* - エトキシトリエチレングリコールメタクリレート [15モル%]) の製造

THF 300 mL中の1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチル-1-プロペン 22.6 g (26, 2 mL, 130ミリモル) 及びテトラブチルアンモニウムジアセテート(プロピレンカーボネート中の0.1 M) 0.1 mLの溶液に、トリメチルシリルメタクリレート 25.8 g (50.4 mL, 1, 58ミリモル) を添加した。添加の間、反応混合物の温度はゆっくりと50℃に上昇した。重合の速度を増加させるために、テトラブチルアンモニウムジアセテート(プロピレンカーボネート中の0.1 M) 1.5 mLを7回に分けて加えた。モノマーのすべてを加えた後、温度は下がり始め、そして溶液を浴により30℃に冷却した。2-フェニルエチルメタクリレート(アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 24.8 g (24.5 mL, 1, 3モル) の添加を開始した。追加のテトラブチルアンモニウムジアセテート(プロピレンカーボネート中の0.1 M) 0.8 mLを加えた。添加の間、温度は48℃に上昇した。添加が完了しそして温度が下がり始めると、

メチル-1-プロペン 1.57 g (1, 82 mL, 9, 92ミリモル) 及びテトラブチルアンモニウムジアセテート(プロピレンカーボネート中の0.1 M) 0.2 mLの溶液に、ジメチルアミノエチルメタクリレート(アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 5.7 g (6, 1 mL, 9.6, 2ミリモル) を添加した。モノマーのすべてを加えて温度が下がり始めた後、2-フェニルエチルメタクリレート(アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 17.2 g (17 mL, 90, 25モル) の添加を開始した。添加が完了しそして温度が下がり始めると、エトキシトリエチレングリコールメタクリレート(アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 28.8 g (28, 8 mL, 116, 9ミリモル) を添加漏斗から添加した。¹H NMRによる溶液のアリョートの分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。得物を減圧下に濃縮して、ポリ(ジメチルアミノエチルメタクリレート [14, 9モル%] - *h* - 2-フェニルエチルメタクリレート [37, 1モル%] - *h* - エトキシトリエチレングリコールメタクリレート [48モル%]) の70, 35%固体の得物 54 gを得た。

実施例11

ポリ(*ω*-2-*β*-ヒドロキシエチルイソブチレート(メトキシポリエチレングリコールメタクリレート 400 [36, 3モル%] - *h* - 2-フェニルエチルメタクリレート - [45, 5モル%] - *h* - エトキシトリエチレングリコールメタクリレート [18, 2モル%]) の製造

THF 50 mL中の1-(2-トリメチルシロキシエトキシ)-1-トリメチルシロキシ-2-メチル-1-プロペン 2.4 g (8, 69ミ

リモル) 及びテトラブチルアンモニウムジアセテート(プロピレンカーボネート中の0.1 M) 0.15 mLを加え、そしてエトキシトリエチレングリコールメタクリレート(アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 12.8 g (12.8 mL, 0, 52モル) を添加漏斗から添加した。僅かな温度変化が観られたので、追加のテトラブチルアンモニウムジアセテート(プロピレンカーボネート中の0.1 M) 0.15 mLを加えて重合の完了を確認した。¹H NMRによる溶液のアリョートの分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。ポリ(トリメチルシリルメタクリレート [48モル%] - *h* - 2-フェニルエチルメタクリレート [37モル%] - *h* - エトキシトリエチレングリコールメタクリレート [15モル%]) の溶液に、メタノール中の0, 0.3 Mテトラブチルアンモニウムフルオリドトリハイドレート 350 mLを加えた。得られる混合物を16時間濃縮しそして減圧下回転蒸発器で濃縮させた。残留モノマーを真空オーブンを48時間乾燥して、ポリ(メタクリル酸 [48モル%] - *h* - 2-フェニルエチルメタクリレート [37モル%] - *h* - エトキシトリエチレングリコールメタクリレート [15モル%]) 51.5 gを得た。生成物の¹H NMR分析はトリメチルシリルエステル基が残っていないことを示した。

実施例10

ポリ(ジメチルアミノエチルメタクリレート [14, 9モル%] - *h* - 2-フェニルエチルメタクリレート [37, 1モル%] - *h* - エトキシトリエチレングリコールメタクリレート [48モル%])

THF 150 mL中の1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-

メチル-1-プロペン 1.57 g (1, 82 mL, 9, 92ミリモル) 及びテトラブチルアンモニウムジアセテート(プロピレンカーボネート中の0.1 M) 1.8 mLの溶液に、メトキシポリエチレングリコール 400メタクリレート(ベンシルパニア州、ワーリントンのポリサイエンズ・インコーポレーテッドから入手し、7日間4えふるい上に貯蔵した) 31.99 g (68, 35ミリモル) を添加した。添加の間、温度は40, 8℃に上昇した。温度が27, 1℃に落ちたとき、2-フェニルエチルメタクリレート(塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 19, 13 g (86, 17ミリモル) の添加を開始した。添加の間、温度は59, 9℃に上昇した。温度が31, 9℃に落ちたとき、エトキシトリエチレングリコールメタクリレート(4えふるい上に7日間貯蔵した) 8, 59 g (34, 25ミリモル) の添加を開始した。添加の間、温度は41, 9℃に上昇した。¹H NMRによる溶液のアリョートの分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。

ポリ(*ω*-2-*β*-ヒドロキシエチルイソブチレート(メトキシポリエチレングリコールメタクリレート 400 [36, 3モル%] - *h* - 2-フェニルエチルメタクリレート [45, 5モル%] - *h* - エトキシトリエチレングリコールメタクリレート [18, 2モル%]) をヘキサンからの沈殿により単離し、次いで真空オーブンを50℃で72時間乾燥して、生成物 37, 74 gを得た。

実施例12

ポリ(メタクリル酸 [48モル%] - *h* - 2-フェニルエチルメタクリレート [30モル%] - *co* - ジメチルアミノエチルメタクリレート [7モル%] - *h* - エトキシトリエチレングリコールメタクリレート [15モル%]) の製造

THF 40 mL 中の 1-メトキシ-1-トリメチルシリロキシ-2-メチル-1-プロペン 2.52 g (2.93 mL, 14.5 ミリモル) 及びテトラブチルアンモニウムピアセート (プロピレンカーボネート中 0.1M) 0.5 mL の溶液に、トリメチルシリルメタクリレート (アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 29.8 g (33.7 mL, 188 ミリモル) を添加した。添加の間、反応混合物の温度は 26℃ から 32℃ に上昇した。追加の触媒溶液 0.5 mL を加えると、温度は 50℃ に上昇した。温度が 36℃ に下がったとき、2-フェニルエチルメタクリレート (アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 22.0 g (21.8 mL, 116 ミリモル) 及び 2-ジメチルアミノエチルメタクリレート (蒸留により精製した) 4.6 g (4.9 mL, 29 ミリモル) の混合物の添加を開始した。追加の触媒溶液 0.5 mL を加えて温度は 34℃ から 36℃ にゆっくりと上昇した。30 分の間に、温度は 30℃ に下がった。次いで、エトキシトリエチレンジリコールメタクリレート (アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 14.5 g (14.5 mL, 56.2 ミリモル) を添加漏斗から滴加した。追加の触媒溶液 0.5 mL を加えて 40 分の間に温度は 32℃ に上昇し、次いで室温に下がった。¹H NMR による濃縮のアリクォートの分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。ポリ (トリメチルシリルメタクリレート [48 モル%] -b- 2-フェニルエチルメタクリレート [30 モル%] -c-o- 2-ジメチルアミノエチルメタクリレート [7 モル%] -b- エトキシトリエチレンジリコールメタクリレート [15 モル%]) の溶液を、0.03 M メタノール性テトラブチルアンモニウムフルオラ

イド 45 mL で処理しそして 8 時間加熱撹拌した。溶液を減圧下に回転蒸発器で濃縮させた。残留ポリマーを真空オーブン内で 24 時間乾燥して、ポリ (メタクリル酸 [48 モル%] -b- 2-フェニルエチルメタクリレート [30 モル%] -c-o- 2-ジメチルアミノエチルメタクリレート [7 モル%] -b- エトキシトリエチレンジリコールメタクリレート [15 モル%]) 59 g を得た。生成物の ¹H NMR 分析はトリメチルシリルエステル基が残っていないことを示した。

実施例 13

ポリ (ジメチルアミノエチルメタクリレート [28.3 モル%] -c-o- メチルメタクリレート [18.8 モル%] -b- 2-フェニルエチルメタクリレート [37.8 モル%] -b- エトキシトリエチレンジリコールメタクリレート [15.1 モル%] を使用する顔料分散液の製造

下記の手順により黒色顔料分散液を製造した。

成分	量 (重量部)
FW18、カーボンブラック	40.0
顔料 (デグサ社、07041 ニュージャージー州、アレンドル)	
実施例 8 で得られたポリマー (15% 溶液、リン酸で中和した)	133.3
脱イオン水	226.7
合計	400.0

上記の成分を、塊 (lumps) 又は乾燥した高凝集体 (dry clumps) が足られなくなるまで機械的撹拌によりプラスチックビーカー

中で予備混合した。混合物を、マイクロ流動化器 (マサチューセッツ州ウサマのマイクロfluidix社) において約 10,000 psi の液体圧下に相互作用室に 5 回通すことにより分散させた。得られる顔料分散液は、10% の顔料濃度を有しており、ブルックハーベン B1-90 粒径測定器 (particle size) により決定して 117 nm の平均粒径 (average particle size) を有していた。最終 pH は 4.0 であった。

実施例 14

ポリ (メタクリル酸 [48 モル%] -b- 2-フェニルエチルメタクリレート [37.8 モル%] -b- エトキシトリエチレンジリコールメタクリレート [15.1 モル%] を使用する顔料分散液の製造

下記の手順により黒色顔料分散液を製造した。

成分	量 (重量部)
FW18、カーボンブラック	200
顔料 (デグサ社、07041 ニュージャージー州、アレンドル)	
実施例 8 で得られたポリマー (10% 溶液、 10% 溶液、KOH で 80% 中和した)	1,000
脱イオン水	800
合計	2,000

上記の成分を予備混合しそして実施例 11 に記載の如くして分散させて、ブルックハーベン B1-90 粒径測定器により決定して 114 nm の平均粒径を有する 10% 顔料濃度液を得た。最終 pH は 7.57 であった。

た。

本発明の精神及び範囲から逸脱することなく、多くの異なる態様が実施されるので、本発明は開示された特定の態様に限定されるものではなく、請求の範囲によって定められるものであることを理解されるべきである。

PCF/MS 89/E1277

[illegible]

陳 駿 興 主 持

US 3308277
SA 30410

This form lists the types of documents relating to the estate discussed in the accompanying handwritten notes below.
The numbers are as reflected in the Financial Officer's Office ZDF file #
The Executive Order Office is in the right column for those portions which are jointly held for the purpose of administration. 16/08/93

Case Number and its source report	Publication date	Case Study signature	Page number	
EP-A-6406429	16-01-91	RE-A-~ PE-A-~ CA-A-~ MO-A-~ CA-A-~ EP-A-~ JP-A-~	2648421 2655049 2663435 9108076 2030683 0430785 9106711	11-01-91 31-01-91 11-01-91 26-02-91 28-02-91 05-06-91 23-08-91
EP-A-6442804	21-06-91	MO-A-~	9112284	22-06-91

.....

(72)発明者 マ、シヨウワーフワ

アメリカ合衆国ペンシルベニア州19317チ
ヤズブオード・コンステイテューションド
タイプ29